

# Best Available Copy

ALL  
24 DEC 96 09:27:08

U.S. Patent & Trademark Office

P0006

58-163190

Sep. 27, 1983

L1: 1 of 1

METAL OXIDE HYDROGEN CELL STRUCTURE

INVENTOR: MOTOTI KANDA, et al. (1)  
ASSIGNEE: TOKYO SHIBAURA DENKI KK  
APPL NO: 57-44504  
DATE FILED: Mar. 23, 1982  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
ABS GRP NO: C218  
ABS VOL NO: Vol. 7, No. 282  
ABS PUB DATE: Dec. 22, 1983  
INT-CL: H01M 12/08

## ABSTRACT.

PURPOSE: To cool a hydrogen absorbing metal container with charging current while to heat with discharge current, by connecting Peltier element and metal  
24 DEC 96 09:27:08 U.S. Patent & Trademark Office P0007

58-163190

Sep. 27, 1983

L1: 1 of 1

METAL OXIDE HYDROGEN CELL STRUCTURE

oxide, multistage hydrogen cell in series electrically.

CONSTITUTION: It is comprised of at least one of metal  
oxide, multistage hydrogen cells 51, approx. 05, container 2 for containing a  
hydrogen absorbing metal, pipe line 3 for feeding hydrogen gas between said  
container 4, and said cell and Peltier element 4 provided on said container  
having heat generating/absorbing function, where said Peltier element 4 and  
said cells 51, approx. 05 are connected in series electrically. Upon inversion  
of current, the function of Peltier element 4 will be inverted thereby  
heating/cooling can be performed by only one element to facilitate the  
handling. Since the heating/cooling capacity is approximately proportional to  
the magnitude of current, it will match with charge/discharge rate to match  
the timing.

24 DEC 96 09:27:08

U.S. Patent & Trademark Office

P0008

\$47.~ 3000

public opening #

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

SHO

昭58-163190 9/27/83

5 Int. Cl.<sup>1</sup>

H 01 M 12 08

識別記号

庁内整理番号

7268-511

公開 昭和58年(1983)9月27日

発明の数 1

審査請求 未請求 → 請求 平成 31. 3F

March 23, 1982

(全 5 頁)

金属酸化物・水素電池の構成体

発明者 仁木博一

出願

特許

昭57-44504

Application #

出願

特許

昭57(1982)3月23日

Application date

発明者

神田基

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝

浦電気株式会社総合研究所内

出願人

東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

代理人

弁理士 則近憲佑

外1名

March 17, 1989 request of judgement

Abandoned June 25, 1990

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物・水素電池の構成体

2. 特許請求の範囲

少なくとも1以上の金属酸化物・水素電池と、  
水素吸蔵金属収納用の容器と、

前記容器と前記金属酸化物・水素電池との間の  
水素ガスを移送するパイプラインと、

前記容器に設けられ、発熱及び吸熱作用を有す  
るペルチェ素子とを具備し、かつ前記ペルチェ素  
子と前記金属酸化物・水素電池を電気的に直列接  
続した事を特徴とする金属酸化物・水素電池の構  
成体、

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、金属酸化物を正極活性物質とし、水素  
を負極活性物質とする、いわゆる充放電可能な金属  
酸化物・水素電池(混成電池)の構成体に関する。  
(従来技術とその問題点)

金属酸化物を正極活性物質とし、水素を負極活

質とする混成電池には、例えばニッケル・水素  
( $\text{Ni(OH)}_2\text{-H}_2$ ) 電池・銀・水素( $\text{Ag}_2\text{O-H}_2$ ) 電池などが  
ある。これらの電池は寿命が長く、出力電流も極  
めて大きく、かつ基本的には経年なので、一部の  
特殊用途ではあるが、従来のニッケル・カドミウ  
ム( $\text{Ni(OH)}_2\text{-Cd}$ ) 蓄電池にかわってされはじめている。  
しかしこれらの電池では、水素を活性物質としてい  
るため、電池容器を完全密閉する必要があり、し  
かも電池の放電特性を良好にするために高圧の水  
素を使用するので容器は耐圧性( $\sim 5.0\text{kg/cm}^2$ )のも  
のになっている。このため電池容器はかなり重く  
なり、これらを複数接続した構成体を得る場合に  
は、電池の容量に比較し、極めて大きな容積と重  
量を占めることになる。いわば高性能ではあるが  
重くて危険な電池となっていた。

これをさけるために、最近では水素吸蔵金属が  
この電池に使用されるようになってきた。すなわ  
ち、水素をこの水素吸蔵金属に保持させ、電池の  
放電時に必要な水素をこれからとり出して供給し、  
逆に充電時に発生する水素をこれに再び保持させ

るものである。このように方法によって、電池内の水素圧力をほぼ一定に保ち、しかもかなり低い値、例えば常温で10kg/㎠程度（この値は使用する水素吸蔵金属の種類、組成等により変化する）以下にすることが可能とされた。このため、電池容器の重量や、電池としての安全性の問題も大巾に改善された。

この場合、水素吸蔵金属は電池容器の空間部か、または電池とは別の容器の中に収納する形式が考えられる。複数の電池を多数接続して全体として大きな電圧ないしは大きな容量の電池を得ようとする場合には、電池とは別の1個の容器に水素吸蔵金属を収納し、この容器から各電池に水素ガス輸送のためのパイプラインを形成し、これら全体を電池電源とすることが考えられる。

水素吸蔵金属を使用した場合には、上述したように大きな利点を生じる反面、別の問題が出てきた。すなわち、大きな電流で充放電を行なうことが困難になったのである。つまり、高率で放電する際には水素圧の低下をひきおこして放電特性が

3)

このとき発生する熱で水素吸蔵金属の温度が上昇し、平衡水素圧が上昇して結果的に電池容器に耐圧性がないと危険なことになる。つまり、

この欠点に対して、従来は何も特別な構造にしないでそのまま使用したり、別の電源で水素吸蔵金属の容器を冷却したり加熱していた。後者の場合には、別の電源が必要ということの他に冷却器や加熱器が必要になるなど煩雑になり、しかし冷却と加熱のタイミングと速度を正確にとらえることが出来ず実用上も問題があった。

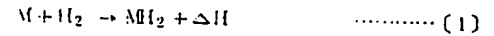
〔発明の目的〕

本発明は、上記の欠点を除いた比較的小形の金属吸蔵物・水素電池の構成体を提供することである。すなわち、水素吸蔵金属の冷却、加熱が容易でしかもそのタイミングと速度を正確にとらえて、水素圧をかなり一定に保つことにより高率の充放電においても水素圧力が大きく変化せずに良好な電池特性を示し、かつ低い耐圧性の容器でも十分に使用できるような金属吸蔵物・水素電池の構成体を提供することとする。

(5)

低くなり、また高率で充電する場合には水素の圧力が上昇して、やはり耐圧性の容器が必要となるということである。この二つの現象は、水素吸蔵金属における水素の放出および吸蔵の速度が特別に工夫してははいないためである。

今、水素吸蔵金属をMとし、水素を吸蔵した状態をMH<sub>2</sub>であらわすと、水素との反応は平衡反応であり次式であらわされる。



ΔHは反応熱で一般に大きな負の値をとるので、(1)式の反応においては大きな発熱を伴う。電池の放電に際しては、(2)式の反応を進めることによって電池反応に必要な水素を供給しなければならぬ。この際吸熱反応なので、水素の放出によって水素吸蔵金属の温度が低下し、よってその平衡水素圧が低下し、ますます電池へ供給される水素量が少なくなり、結果的に電池の放電特性が悪化するのである。電池の充電に際しては、逆に(1)式の反応を進めて水素を吸収する必要があるが、

(4)

本発明は少なくとも1以上の金属吸蔵物・水素電池と、水素吸蔵金属収納用の容器と、

前記容器と前記金属吸蔵物・水素電池との間の水素ガスを輸送するパイプラインと、

前記容器に設けられ、発熱及び吸熱作用を有するペルチェ素子とを具備し、かつ前記ペルチェ素子と前記金属吸蔵物・水素電池を電気的に直列接続して電池充電時には水素吸蔵金属容器を充電々流で冷却し、放電時には放電々流で加熱しようとするものである。

〔発明の効果〕

なお本発明において用いるペルチェ素子は、電流が反転すればその作用も反転するので、1個の素子で容易に冷却、加熱の作用を果せるうえ、取扱が極めて容易である。しかもこの場合、冷却および加熱の能力は電流の大きさにほぼ比例するので、結局充電および放電の速度に一致し、またタイミングも当然合致するので極めて好都合であるといえる。しかも、前記ペルチェ素子の設計方法を適当にえらべば、低い電圧（1～1.2 V程度）で

作動するため、電池(1)に直列に入っても電池1個分の電圧降下で作動させることができる。したがって、もし必要ならばその分の電池数(すなわち1個)を余分にに入れてやることで、ペルチェ素子の電圧降下をまかなうことができる。

ただし、この場合、電池数がふればそれだけ発熱および加熱に必要な能力(ワット数)も増加するので、負荷の大きさや、電池の容量(すなわち必要な水素吸収金属量と吸蔵放出すべき水素の量)、充電電の時間等によって、最適な熱素子のワット数や、1個の水素吸収金属収納用の容器に対する組電池の数を選択する必要がある。

(発明の実施例)

次に実施例によって本発明を説明する。今、ニッケル酸化物( $\text{NiOOH}$ )を正極とする5Vの金属酸化物・水素電池を組立てる場合を例にとる。

$\text{NiOOH-H}_2$ 電池は1個あたり1.25Vの電圧を有するので、基本的には5個の電池を必要とする。

第1図は、5個の $\text{NiOOH-H}_2$ 電池(B1~B5)と、水素吸収金属を収納する1個の容器(2)からなる実

(7)

施例として8モルのKOH溶液を使用して電池を組立てた電池容量は5Ahである。

水素吸収金属としては、 $\text{LaNi}_5$ を使用した。その粒径は0.1~0.3 $\mu$ とした。 $\text{LaNi}_5$ は1gあたり約0.3Ahの水素(常圧で0.15gの水素)を吸収するので、5Ahの電池5個では33gでよいがここでは約120gとした。これを水素によってあらかじめ活性化し、水素を放出しそちと収納容器(2)に入れた。収納容器(2)へのペルチェ素子(4)の設置状況を第2図に示す。容器(2)のサイズは直径2cm、高さ8cmで、材質は1mm厚のステンレスである。ペルチェ素子(4)は厚さ1mm高さ7mmのリング状の単位素子3個が容器(2)をとりかこんでいる。そして3個の単位素子は互いに並列に接続されている。単位素子の構造は基本的に第3図に示すようにp形およびn形の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を構成材料にし、それらを交互に配列して、銅板(11および12)を介して直列に接続したものである。単位素子を駆動するのに必要な電圧および電流は一根のp形およびn形からなる配列の組数およびその電気導伝度で

(9)

液例に組電池(1)である。前記容器(2)は5個の $\text{NiOOH-H}_2$ 電池群の中間に配置され、そこから各 $\text{NiOOH-H}_2$ 電池へ水素輸送用のパイプライン(3)が形成されている。容器(2)の上端および下端を除いた容器の側面をペルチェ素子(4)でつつむ。 $\text{NiOOH-H}_2$ 電池(B1~B5)とペルチェ素子(4)の出力端子は直列につなぐ。すなわち $\text{NiOOH-H}_2$ 電池(B3)の負極の出力端子および電池(B1)の正極の出力端子(6)をペルチェ素子の入力端(7および8)にそれぞれ接続する。組電池(1)の出力端は $\text{NiOOH-H}_2$ 電池(B1)が正極端(9)と $\text{NiOOH-H}_2$ 電池(B10)が負極端(10)である。

$\text{NiOOH-H}_2$ 電池のサイズは、外径5cm高さ8cmで、円筒ポンベ状の容器である。そして電池容器の材料は厚さ1mmのステンレス板であり、電極端子はハーマチックシール構造により形成した。電池の正極はニッケル焼結基板に活物質を塗布したもの、水素極(負極)はニッケル焼結基板の表面に白金とポリテトラフルオロエチレンを付与したものである。これらをセパレータを介して配置し、

(10)

決まるので、その数は設計にあわせて適当にそろぶ。ここでは単位素子は、p形の形の配列の組数は2個のものを使用した。この単位素子を3つ並列に接続して使用した。このときトータルの入力抵抗は50m $\Omega$ である。銅板(12)に接して容器(2)が入るので、銅板(12)での冷却、加熱が容器(2)へ伝わるようになっている。今電流が端子(7)から流入するとき(電池の充電に対応)、銅板(12)が冷却される。逆に電流が(7)から流出するとき(電池の放電に対応)、銅板(12)が加熱される。このようにしてそれぞれ充電・放電時の反応(1)がスムーズに進行するようになる。なおp形の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ としてはBiを過乗したもののn形としてはヨウ素(I)を添加した $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のものを使用した。

以上のような構造を有する組電池を常温で高率の充放電を行なった結果を示す。比較のために、本発明例と同一構成ではあるが水素吸収金属収納容器にペルチェ素子をつけないものについても同一の試験を行なった。第4図は4C(20A)放電の結果で、aが本発明例、bが比較例である。横軸

の時間はaの接続時間を100%としたものである。また第5図は同一条件下での電池内圧の変化を示す。記号は第4図と同じである。4Cという高率放電では第4図に示されるように、bでは放電時間がaの40%以下となる、これは第5図でわかるように水素の水素吸収金属からの放出がむそいことにより、電池内の水素圧が低下したためである。これに対し、aでは、ペルチェ素子分の電圧低下はあるものの放電時間は十分とれる(第4図)。これはペルチェ素子によって水素吸収金属が加熱され、十分の水素が放出されたことにより、電池内の水素圧が十分にあるからである(第5図)。本発明と同一構成で、電池数を1個ふやしたものの結果を第4図・第5図にa'で示した。介在する水素量が増加したため第5図ではa'はaよりやや低い値を示すが、第4図a'に示されるように時間的にはaと変わらずに、かつ電圧はそれより高く6Vを示している。なお電流値が小さい場合には熱素子の電圧降下も小さいので、必ずしも電池数を増加させる必要はない。

10

第4図乃至第6図は本発明に係る金属酸化物・水素電池の構成体の特性例を示す曲線図。

B<sub>1</sub>・B<sub>2</sub>・B<sub>3</sub>・B<sub>4</sub>・B<sub>5</sub>…金属酸化物・水素電池

2…水素吸収金属収納用の容器

3…パイプライン

4…ペルチェ素子

代理人 井原士 則 近 審 佑  
(ほか1名)

第6図は4C(20A)での放電時の電池の内圧変化である。bでは、圧力が最終的に20kg/㎡を越すのに対してaでは7kg/㎡程度であった。

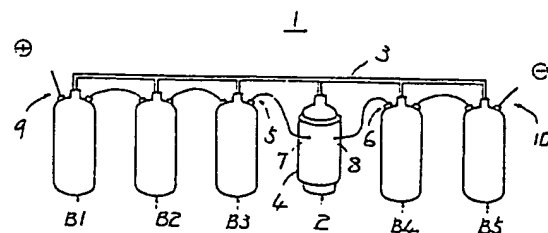
以上示したように本発明は高率充放電時の電池特性を改善する。なお水素吸収金属としてはLaNi<sub>5</sub>に限らず常温で平衡水素圧が10kg/㎡以下のものならば使用できる。なお、電池の容量が大きくなると、必要とする水素の介在量が増加し、したがってコントロールしようとする水素吸収金属の放出熱・吸収熱も多量になるので、ペルチェ素子の数(したがって仕事率=ワット数)の大きなものを使用する必要がある。この場合には、熱計算を行なって、電池数・熱素子数を適切に決定する必要がある。したがって本発明は比較的小さな電池を組電池化する際に有効である。

#### 4. 図面の簡単な説明

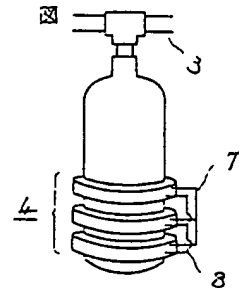
第1図は本発明に係る金属酸化物・水素電池の構成体の概略図、第2図はペルチェ素子および水素吸収金属収納用の容器の配置を示す概略図、第3図は本発明に用いるペルチェ素子の構造断面図

10

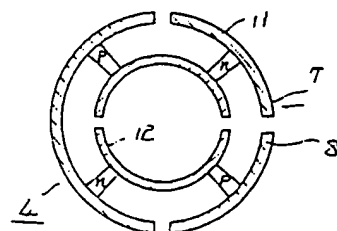
第 1 図



第 2 図



第 3 図



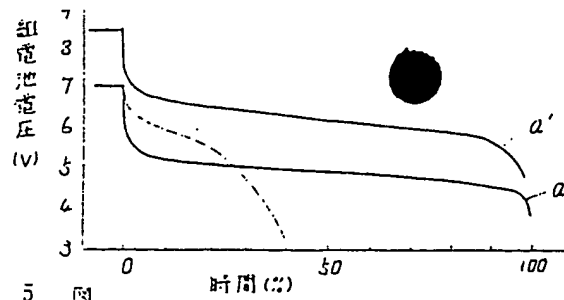


圖 5

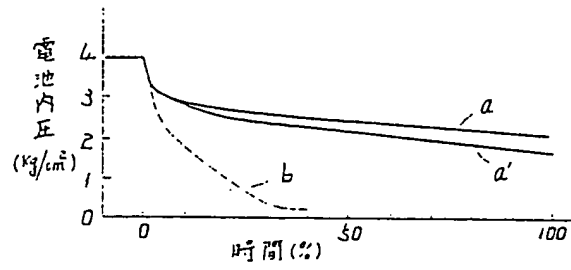
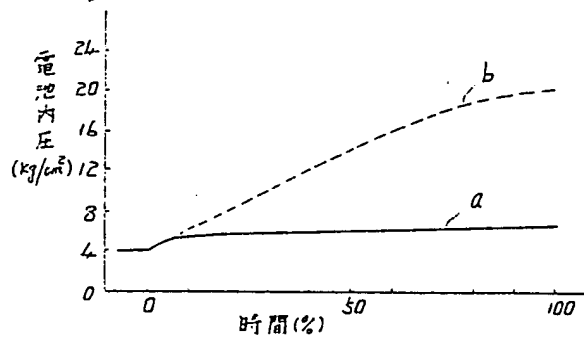


圖 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**